

镉的硫硒碲化物在玻璃中的光吸收特性*

陈学贤 盛连根 朱亚娟
(中国科学院上海硅酸盐研究所)

提 要

本文研究、总结了硫硒碲化镉着色玻璃光吸收性质的基本规律,得到了一些新结果:

(1) 玻璃的光吸收限不但与相应半导体的禁带宽度一致,且它们的温度系数也具有同样的符号相近的数值。

(2) 在不同温度下玻璃的光吸收系数(α)与光子能量(E)成指数关系,在光子能量固定时吸收系数与温度(T)成指数关系。 α 、 E 、 T 间的关系可以写成经验式

$$\alpha = \alpha_0 \exp(AE + BT),$$

式中, α_0 、 A 、 B 为常数。

一、引 言

以硫硒化镉为着色剂制造一系列黄、橙与红色玻璃已有上百年的历史,迄今还有着广泛的实际应用。本世纪六、七十年代,国内外已开始应用硫硒化镉制造一系列近红外滤光玻璃^[1~4]。对于此类玻璃的光吸收本质,先后提出了“胶体着色机构”^[5,6]和“半导性着色机构”^[7,8]。“胶体着色机构”注意到玻璃中存在着硫硒化镉微小晶体(胶体)^[10],而“半导性着色机构”更考虑了这些微小晶体具有半导体性质^[1,7~9]。已经用半导体的基本知识解释了这些玻璃光吸收限的波长位置^[1,7~9],还用来预测、合成新的半导性着色玻璃^[9]。我们曾将此类玻璃光吸收限随温度而变化的现象与相应半导体的禁带宽度温度位移效应相联系^[9],并首次从实验测得了CdSe(Te)着色玻璃光吸收限的温度系数与相应半导体的禁带宽度温度系数具有同样的符号、相近的数值^[11],据此而认为两者具有同一的物理起因。

晶态CdS、CdSe、CdTe及其固溶体是近二、三十年来研究得较为深入的II-VI族半导体。CdS(Se、Te)着色的玻璃更是一类最典型的“半导性着色玻璃”。然而,此类玻璃光吸收性质的某些基本规律还未用“半导性着色”的观点作进一步的分析与总结。如玻璃光吸收限附近 α (光吸收系数)、 E (光子能量)与 T (温度)间的函数关系还没有得到一般的规律^[12]。而在晶体中,此类函数关系却已经作了不少研究,并已得到一些基本规律。本文分析、总结了硫硒碲化镉着色玻璃在光吸收限附近 α 、 E 、 T 间的依赖关系,据此论述半导性着色玻璃光吸收性的一些基本规律。

二、实验方法

对于本文所采用的硫硒化镉着色的玻璃样品是商品玻璃,即JB-7(黄色)、JB-8(黄色)、

收稿日期:1984年2月13日

* 本文曾在1983年12月在昆明召开的中国硅酸盐学会光学玻璃、玻璃专业会议上宣读。

CB-4(橙色)、HB-10(鲜红色)、HB-12(红色)和HB-14(暗红色)。在这些玻璃中,随着硒含量的增加,玻璃的颜色由黄经橙变至红色。所采用的硒碲化镉着色玻璃样品,均为我们研究所附属工厂六十年代所制造,即HB-72(仅含CdSe着色剂)、HB-74(CdSe/CdTe着色剂分子比为5/1)与HB-82(CdSe/CdTe着色剂分子比为1/2)。它们的基础成份、熔制工艺已有介绍^[1]。所有样品均光学加工成 $12 \times 30 \times 2$ mm。

在不同温度(室温 $\sim 250^\circ\text{C}$)下玻璃透过率的测定装置也已简要阐述过^[11]。考虑玻璃表面的反射损失,以透过率的测定值计算光吸收系数 $\alpha(\text{cm}^{-1})$ 。

三、实验结果

1. 在室温下玻璃的光吸收系数与光子能量间的关系

在玻璃的光吸收限附近,所有被研究的玻璃都具有指数型的吸收限,即 $\ln \alpha(\text{cm}^{-1})$ 与

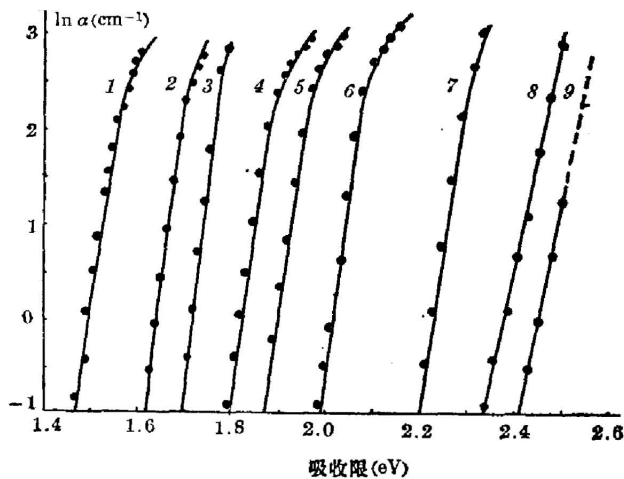


图1 玻璃光吸收系数与光子能量的关系(室温)
(斜体序数词的含义参见表1)

Fig. 1 Relationship between optical absorption coefficient and photon energy in these glasses (room temperature)

(The meaning of the italics ordinal numerals see Table 1)

HB-82 五种玻璃在不同温度下的 α - E 关系。对于JB-7、JB-8、HB-12、HB-72玻璃也见有同样的规律,在图2中没有列出。

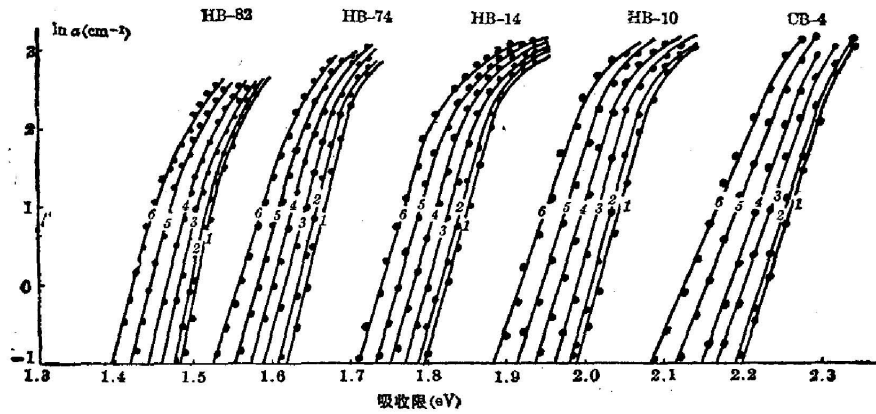
3. 在吸收系数恒定时,玻璃的光吸收限与温度的关系

若取玻璃的光吸收系数 $\ln \alpha(\text{cm}^{-1}) = 1.3$ 时的 E 值为玻璃的光吸收限(此时2mm玻璃样品的透过率约为45%),作各玻璃的光吸收限 E 对温度 T 的关系图(图3),表明所有玻璃的吸收限均随温度 T 的升高而线性降低。称其斜率 β 为玻璃吸收限的温度系数。表1列出了用作图法求出的9种玻璃的吸收限温度系数值和晶态半导体CdS、CdSe、CdTe的禁带宽度温度系数值。作出各种玻璃的室温光吸收限 $E_{\ln \alpha = 1.3}$ 对 β 值的关系图(图4),观察到近似的线性关系。

$E(\text{eV})$ 成线性关系(图1)。仅在吸收系数较大时线性关系有所偏离,这与相应的晶态半导体的光吸收性质相类似。主要由CdS着色的JB-7、JB-8玻璃,吸收限位于较大的 E 值处;而仅含CdSe的HB-72玻璃,吸收限位于 1.74eV ,这与CdSe半导体的禁带宽度 1.7eV 一致。CdSe(Te)着色玻璃(HB-74, HB-82),吸收限位于较小的 E 值处。

2. 在不同温度下玻璃的光吸收系数与光子能量的关系

在室温至 250°C 的不同温度下,所有玻璃也都显现指数型的吸收限。随着温度的升高,各玻璃的吸收限各自逐步移向较小的 E 值。图2列出了CB-4、HB-10、HB-14、HB-74和



1. Room temperature; 2. 50°C; 3. 100°C; 4. 150°C; 5. 200°C; 6. 250°C

图 2 在不同温度下玻璃光吸收系数与光子能量的关系
(斜体序数词的含义参见表 1)

Fig. 2 Relationship between optical absorption coefficient of these glasses and photon energy at different temperatures
(The meaning of the italics ordinal numerals see table 1)

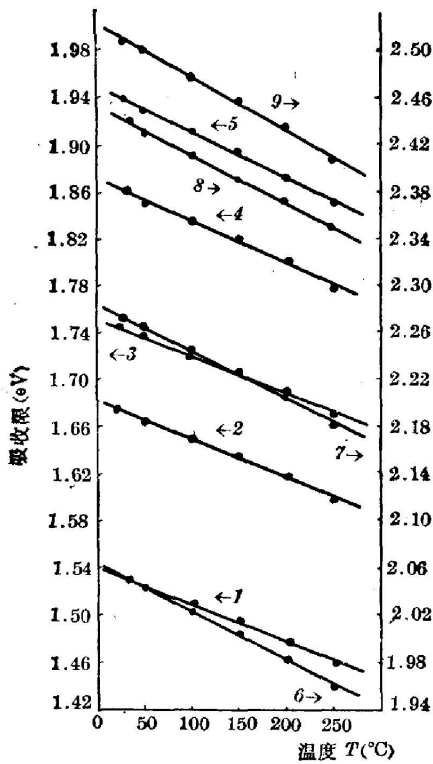


图 3 玻璃光吸收限的温度依从性
(斜体序数词的含义参见表 1)

Fig. 3 Temperature dependence of the optical absorption edges of these glasses
(The meaning of the italics ordinal numerals see table 1)

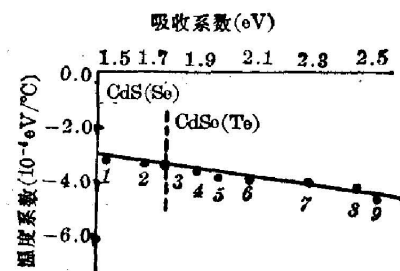


图 4 CdS(Se)、CdSe(Te)着色玻璃的吸收限与吸收限温度系数关系
(斜体序数词的含义参见表 1)

Fig. 4 Relationship between optical absorption edge and its temperature coefficient in these glasses
(The meaning of the italics ordinal numerals see table 1)

表 1 几种玻璃的光吸收限及其温度系数和晶态半导体 CdS、CdSe、CdTe 的禁带宽度及其温度系数
Table 1 The optical absorption edges and its temperature coefficients of these glasses, and the energy gaps and its temperature coefficients of crystalline semiconductors CdS, CdSe and CdTe

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	晶 体		
玻璃牌号	HB-82	HB-74	HB-72	HB-14	HB-12	HB-10	CB-4	JB-8	JB-7	CdTe	CdSe	CdS
着色剂	Cd(Se, Te)		CdSe	Cd(Se, S)								
吸收限(eV)	1.53	1.68	1.74	1.86	1.94	2.05	2.27	2.44	2.51	1.48	1.7	2.4
温度系数 $\times 10^{-4} \text{eV}/^\circ\text{C}$	-3.2	-3.3	-3.4	-3.6	-3.8	-3.9	-4.0	-4.2	-4.6	-3.6	-4.6	-5.2 -6.5

4. 在 E 固定时, 玻璃的光吸收系数与温度的关系

在图 2 的线性区, 分别选取适当的光子能量值(对于 1~9 玻璃样品依次分别选取 840、765、725、685、660、625、560、525 和 510 毫微米), 将玻璃的光吸收系数对温度 T 作图(图 5)。图 5 表明, 随温度的升高所有玻璃的光吸收系数成指数增加。

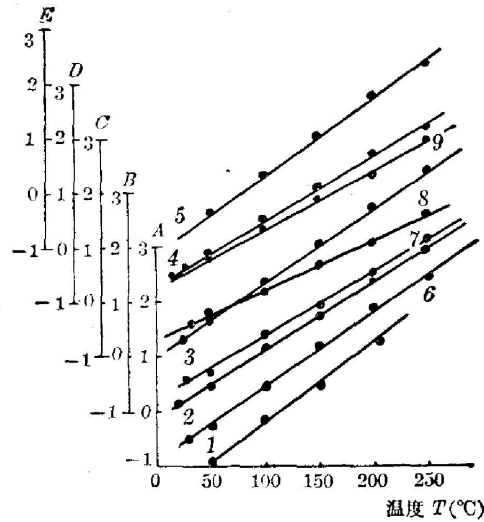


图 5 在波长不变时玻璃光吸收系数的温度依从性
曲线 1, 6, 2, 7, 3, 8, 4, 9, 5 分别对应于纵坐标 A, B, C, D, E
(斜体序数词的含义参见表 1)

Fig. 5 Temperature dependence of optical absorption coefficient at constant photon energy.
The ordinate of lines 1 and 6, 2 and 7, 3 and 8, 4 and 9, 5 are A, B, C, D and E respectively
(The meaning of the italics ordinal numerals see table 1)

四、实验结果的讨论

1. 玻璃的光吸收限与光吸收限的温度系数

含硫硒化镉玻璃与硒碲化镉玻璃的光吸收限分别与晶态的硫硒化镉固溶体、硒碲化镉固溶体的禁带宽度一致, 这在我们过去的文章^[9]中已经作过论证。将表 1 上的玻璃光吸收限温度系数与晶态 CdS、CdSe、CdTe 半导体的禁带宽度温度系数比较, CdS(Se)着色玻璃与

CdSe(Te)着色玻璃显现同一的规律,即玻璃与晶体的这些温度系数具有同样的符号、相近的数值。据此推测它们具有同一的物理起因。

许多工作^[5,6]早已表明,硫碲化碲着色玻璃光吸收限的位置主要决定于微小晶体中碲的相对比例。随碲含量的逐步增加,光吸收限从2.5eV逐渐趋于较小的 E 值。图4首次总结了随着光吸收限的这种逐渐变化,其光吸收限的温度系数也有着连续的线性变化。这种线性关系还延伸到部分CdSe(Te)着色玻璃区域。这种规律性意味着此类玻璃光吸收限的温度系数主要依赖于玻璃中微小晶体 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 或 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 固溶体的成份,而与基础玻璃成份关系不大。该看法不同于1981年D. G. Galimov^[12]的观点。他测定了少数几种碲着色玻璃和一种基础玻璃的光吸收限随温度的变化,观察到它们具有近似相同的温度系数,并认为它们具有同样的机构。按近代固体理论我们认为:光吸收限的温度依从性反映着电子吸收光子后的激发与声子间的相互作用。这种声子当是硫碲化碲或碲碲化碲微小晶体本身的晶格振动,玻璃母体原子热振动的影响必竟是间接的、次要的。

2. 玻璃的光吸收系数与光子能量、温度间的依从关系

图1~5的实验结果可以归结为:

$$\text{在 } T \text{ 为常数时,} \quad \ln \alpha = A_1 + B_1 E, \quad (1)$$

$$\text{在 } \ln \alpha \text{ 为常数时,} \quad E = A_2 - B_2 T, \quad (2)$$

$$\text{在 } E \text{ 为常数时,} \quad \ln \alpha = A_3 + B_3 T, \quad (3)$$

式中, A_1 、 B_1 、 A_2 、 B_2 、 A_3 与 B_3 均为常数。

已知,单晶CdS、CdSe及其固溶体和CdTe的光吸收系数 α 、光子能量 E 与温度 T 间的依从关系遵循著名的Urbach规律^[8,14],即

$$\alpha = \alpha_0 \exp[\sigma(h\nu - h\nu_0)/KT], \quad (4)$$

式中, α_0 、 $h\nu_0$ 为常数, K 为Boltzmann常数, σ/KT 表示吸收限的陡度。在适当的温度范围内,很多晶体 σ 随温度的变化小于实验误差。

在 T 为常数时,(4)式所描述的 $\ln \alpha - E$ 关系与(1)式等同。这表明玻璃的光吸收限与相应晶体一样,都具有指数型的吸收限。在 $\ln \alpha$ 为常数时,(4)式所描述的 $E - T$ 关系与(2)式等同,这也表示玻璃光吸收限的温度位移与相应晶体光吸收限的温度位移类似。

在 E 为常数时,由(4)式得到 $\ln \alpha$ 与 $1/T$ 成线性关系,这与我们实验得到的(3)式不相符合。我们在研究碲的硫碲化合物在玻璃中的光吸收性时也得到(1)、(2)、(3)式的规律。这意味着半导性着色玻璃的光吸收性并未完全遵循Urbach规律。若借用一经验式^[15] $\alpha = \alpha_0 \exp(AE + BT)$ 来表示半导性着色玻璃的光吸收性质(式中 α_0 、 A 、 B 均为常数),则更符合实验结果。

五、结 论

研究、总结了硫碲化碲、碲碲化碲着色玻璃光吸收性的一些基本规律。

1) 硫碲化碲和碲碲化碲着色玻璃的光吸收限不但与相应半导体的禁带宽度一致,且玻璃吸收限的温度系数具有与相应半导体的禁带宽度温度系数相同的符号、相近的数值。

2) 在改变玻璃中硫碲化碲或碲碲化碲的相对含量引起光吸收限连续变化(2.52~

1.54 eV)的同时,玻璃吸收限的度温系数也有连续的近似线性变化。

3) CdS(Se)与CdSe(Te)着色玻璃光吸收系数、光子能量和温度间的依从关系可以用经验式 $\alpha = \alpha_0 \exp(AE + BT)$ 表示。

参 考 文 献

- [1] 硅酸盐所红外小组;《新型无机材料》,1973, 2, No. 1 (Feb), 9.
- [2] 松浦孝,昭岛市寸;《特许公报》,15 Mar. 1973, 昭 48-8561.
- [3] Toriumi, Akihiko;《特许公报》,5 Aug. 1975, 昭 50-11924.
- [4] Ritze. Willi; *Ger. Offen.*, 24. Nov. 1977, 2, 621, 741.
- [5] W. A. Weyl;《Colored glasses》, (Sheffield, 1955), 308.
- [6] A. B. 达涅利吉尔;《晶质玻璃颜色玻璃和乳浊玻璃》,轻工业出版社,北京,1960), 193.
- [7] 黄熙怀;《硅酸盐学报》,1962, 1, No. 2 (May), 98.
- [8] R. W. Douglas; *J. Brit. Ceram. Soc.*, 1970, 7, No. 1(Feb), 28.
- [9] 硅酸盐所红外小组;《新型无机材料》,1977, 5, No. 1 (May), 1.
- [10] H. P. Rooksby *et al.*; *J. Soc. Glas. Tech.*, 1932, 16, No. 3 (Mar), 171.
- [11] 盛连根,朱亚娟,陈学贤;《硅酸盐学报》,1983, 11, No. 3 (Sep), 257.
- [12] D. G. Galimov *et al.*; *J. Appl. Spectrosc.*, 1981, 34, No. 2 (Feb), 187.
- [13] Ю. П. Гнатенко *и др.*; *Оптика и Спектроскопия*, 1970, 29, №. 2 (август), 339.
- [14] В. С. Вавилов *и др.*; *ФТТ*, 1966, 8, № 9 (сентябрь), 2598.
- [15] А. В. Глебов *и др.*; *Физика и Химия Стекла*, 1975, 1, №. 3 (июнь), 239.
- [16] 半导体ハンドブック編纂委員会編;半导体ハンドブック,(オーム社,1963, 112.)

Optical absorption properties of glasses colored with Cd(S, Se, Te)*

CHEN XUOXIAN CHENG LIANGEN AND ZHU YAJUAN
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

(Received 13 February 1984)

Abstract

The fundamental regularities of governing the optical absorption properties of glasses colored with Cd(S, Se, Te) have been investigated and summarized. Some new results are obtained.

(1) The absorption edge of the glass agrees with the energy gap of the corresponding semiconductor, and their temperature coefficients have the same sign and similar values.

(2) The absorption coefficient (α) depends exponentially on the photon energy (E) at different temperatures, and on the temperature (T) at constant value of the photon energy. The relationship among them may be written as an empirical formular $\alpha = \alpha_0 \exp(AE + BT)$, where α_0 , A and B are constants.

* This paper was presented at Glass and Optical Glass Professional Conference held by Silicate Society of China in December 1983 in Kunming.